

# A termoelektromos erő mérés alkalmazása a fémtani folyamatok vizsgálatában

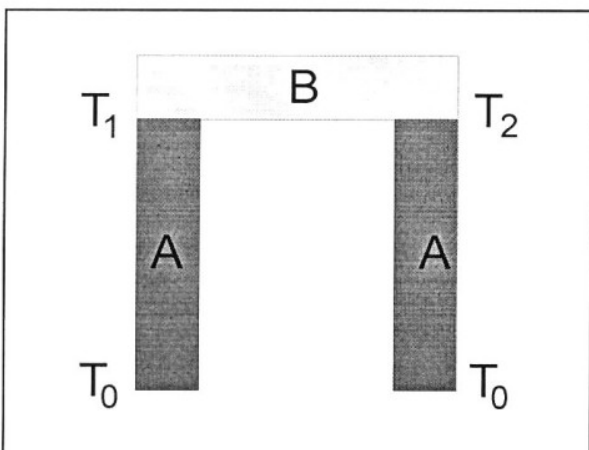
Xavier Kléber<sup>1</sup> – Dobránszky János<sup>2</sup> – Alain Vincent<sup>3</sup>

## Bevezetés – A termoelektromos erő

A termoelektromosság jelensége jól ismert mindenki által, hiszen elegendő arra utalni, hogy az ipari és laboratóriumi hőmérsékletmérő eszközök egyik jelentős csoportja (a termoelemek) működésének ez a jelenség a fizikai alapja. Nemi kultúrtörténeti adalékkal is szolgálva, magát a termoelektromos jelenséget három alapjelenség alkotja: az 1826 óta ismert Seebeck-effektus, a Peltier-effektus (1834) és az 1856-ban – a későbbi lord Kelvin által – felfedezett Thomson-effektus.

A Thomson-effektus lényege, hogy az árammal átjárt vezető anyagban – a Joule-hőtől teljesen különállóan – hőelnyelődés illetve hőfelszabadulás megy végbe, ha benne hőmérsékletgradiens alakul ki. A Peltier-effektusnak akkor lehetünk tanúi, ha két, különböző anyagú vezetőt az egyik végeiken összeillesztünk és az ellentétes végeik között potenciálkülönbség alakul ki, illetve villamos áramot vezetve át a közös érintkezési pontjukon, a Joule-hőtől teljesen különálló hőtartalom-változás következik be.

Nagyon röviden és egyszerűen vázolható az említett alapjelenségek közül a jelenlegi téma szempontjából legfontosabb, a Seebeck-effektus is. Ha az 1. ábra szerinti **B** vezető anyagban hőmérsékletgradiens alakul



1. ábra. A Seebeck-effektus vázlata

ki a szintén vezető **A** anyagokkal érintkező,  $T_1$  illetve  $T_2$  hőmérsékletű csatlakozási pontokon, miközben az **A** anyagok másik végei  $T_0$  hőmérsékletű, közöttük a  $T_1 - T_2$ -től függő,  $V_2 - V_1$  értékű potenciálkülönbség ébred.  $S_A$ -val és  $S_B$ -vel jelölve a termoelektromos erőket, a **B** anyag termoelektromos ereje (másképpen: Seebeck-együttható) az **A** anyaghoz viszonyítva,  $T_2$  hőmérsékleten az alábbi formulával írható le:

$$S_{AB} = S_B - S_A = \frac{d(V_1 - V_2)}{d(T_2 - T_1)}$$

A termoelektromos jelenségekről, azok elektronelméleti alapjairól részletes, alapos ismertetés található az *Alkalmazott anyagtudomány* c.

tankönyvben (szerzői: Ginsztler J., Hidasi B., Dévényi L., megjelent a Műegyetemi Kiadónál 2000-ben). Ezeket itt most mellőzve, azt minden esetre jelezni kell, hogy a termoelektromos jelenségek – különös tekintettel a termoelektromos erőre – nem kifejezetten csak az elektronok mozgásvizonyaival függnek össze, de lényeges szerepet játszanak a legelőbb kristályrácshibának tekinthető rácsrezgések, közkeletű nevükön a fononok. Leegyszerűsítve, egy fononfluxus alakul ki a melegebb rácspontból a hidegebb rácspont irányába, és az elektron-fonon kölcsönhatás kihathat az elektronenergiára, módosítja a dinamikus egyensúlyt, s végül egyedileg hozzájárul a potenciálkülönbség létrejöttéhez [1].

Magának a termoelektromos erőnek (jelölése a továbbiakban  $S^*$ ) tehát két összetevője van: az  $S_D$  diffúziós komponens és az  $S_G$  rács-komponens, de miután a dolgozat célja egyáltalán nem az elektronelméleti leírás, hanem sokkal inkább az, hogy láthatóvá váljék, milyen kiválóan képes hozzájárulni a termoelektromos erő mérésének módszerre a klasszikus mikroszerkezet-vizsgálati módszerekhez, a továbbiakban már ez utóbbiakkal kell foglalkoznunk.

A továbbiakban bemutatott ismeretanyag és kísérleti eredmények túlnyomórésze a lyoni műszaki egyetem (INSA de Lyon) Fizikai Metallurgiai és Szilárdtestfizikai Kutatócsoportjának laboratóriumaiban (GEMPPM = Groupe d'Études de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux) születtek, ahol hosszú évek óta szakmérnök és doktorandusz hallgatóknak, illetve francia és külföldi kutatóknak nyílik lehetőségük a legkorszerűbb mikroszerkezet-vizsgálati módszerekkel kutatni. E módszerek szinte mindegyike megérdemelné egy alapos bemutatást, de itt csak megemlítünk néhányat: nagy felbontású röntgentomográfia, nagyfrekvenciás ultrahangos echográfia, alacsonyfrekvenciás akusztikus mikroszkópia, téremissziós ágyús transzmissziós elektronmikroszkópia (FEG-TEM), akusztikus és mágneses Barkhausen-zaj mérés...

## A termoelektromos erő mérése

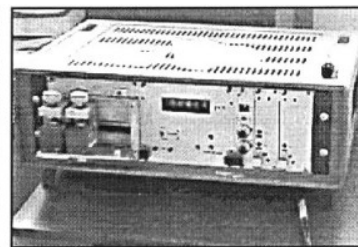
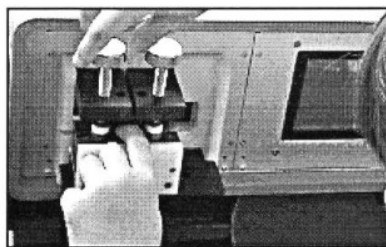
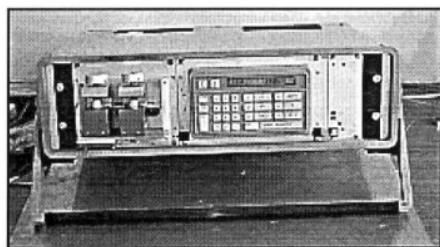
A termoelektromos erő (franciául pouvoir thermoélectrique, angolul thermoelectric power) mérésére szolgáló berendezés képe a 2. ábrán látható. A külsőre egyszerű, aktatáska méretű készülék 220 V – 50 Hz hálózati feszültségről üzemel, tömege alig több 10 kg-nál. A mérési környezetben nagyon gondosan szabályozott körülmények kívánatosak: a hőmérsékletet és a páratartalmat szabályozó légkondicionálás magától értendő. A  $T$  környezeti mérési hőmérséklet és a mérési pontok közötti  $dT$  hőmérsékletkülönbség 5-20 °C között változtatható 0,1 °C-os pontossággal. Leginkább a  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $dT=10^\circ\text{C}$  paraméterekkel végzett mérés a jellemző.

A jó hővezető referencia anyagból (réz, alumínium, speciális esetben vas) készült két mérőblokk egyike elektromosan fűthető, a másik jól szabályozhatóan cirkuláltatott vízzel hűthető. Mind a meleg, mind a hideg mérőblokkba, a próbatétel felfekvési vonalába platina hőelem van beágyazva, s mindezeknek köszönhetően a mérési hőmérsékletek gyorsan és pontosan szabályozhatók.

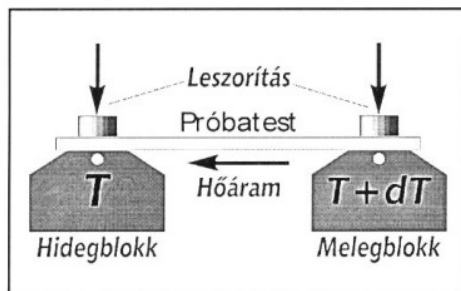
A méréshez vékony ( $d$  vagy  $s \leq 0,8$  mm) huzal-, illetve lemezpróbatételeket kell készíteni, a felületüket gondosan meg kell tisztítani, a kis felületi érdességet a közepesen finom (pl. 1200-as) csiszolópapírral könnyen el lehet érni. A mérés úgy történik, hogy a próbatételeket az egymástól 70 mm-re elhelyezett mérőblokkra szorítjuk egy-egy szigetelőben végződő csavar segítségével. A tapasztalatok alapján, kb. 1 perc elteltével kellőképpen stabilizálódik a próbatételben a hőmérsékletgradiens, ekkor leolvasható a termoelektromos erő értéke.

A mérési pontosság a régebbi készülékekben kb. 2 nV/K, az új, továbbfejlesztett berendezésekben kisebb 1 nV/K értéknél. A 3. ábrán látható a

- 1 egyetemi docens, INSA de Lyon, Groupe d'Études de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux, Lyon, Franciaország
- 2 tudományos munkatárs, MTA – BME Fémtechnológiai Tanszéki Kutatócsoport, Budapest
- 3 egyetemi tanár, INSA de Lyon, GEMPPM, Lyon, Franciaország



2. ábra. Termoelektromos erő mérésére szolgáló eszközök



3. ábra. A próbatest rögzítése a vizsgálófejek

mérőblokkokra rögzített próbatest vázlata és fényképe. A próbatest alakja nem befolyásolja a termoelektromos erő mérés eredményét – miként, pl. a fajlagos ellenállást sem. Ám mivel a legfőbb hibát a  $dT$  hőmérséklet mérése okozhatja, aminek nehézsége az érintkezési helyhez közel, a mérőblokk és a próbatest között kialakuló hőmérsékletgradiens következménye, ajánlatos az ún.  $F/\lambda$ -viszonyt csökkenteni ( $F$  a próbatestben kialakuló hőáram,  $\lambda$  pedig a referencia anyag hővezető képessége), ami leginkább a próbatest vastagságának a csökkentésével érhető el [2].

Maga a mérés kivitelezése – a réz-konstantán huzallal előzetesen kalibrált műszerrel – rendkívül egyszerű. Elég megnyomni egyetlen gombot, az újabb modelleken megérinteni a kijelzőt, és néhány másodperc múlva, hangjelzés is figyelmeztet, leolvasni a termoelektromos erő értékét. A mérés egyszerű és gyors elvégezhetősége miatt célszerű a próbatest egy állapotát négy, megismételt befogást követően mért érték átlagával jellemzi.

## A termoelektromos erő mérés alkalmazása

### A mikroszerkezet hatása a termoelektromos erőre

#### Az oldhatóság hatása kis ötvöztartalmú szilárd oldatokban

A szilárd oldatokban oldott atomok, fajtájuktól és a koncentrációjuktól függően egyfelől módosíthatják az  $S_D$  diffúziós komponens értékét, másfelől pedig az elektronok diffúziós centrumainak eloszlását. A vasra és más átmeneti fémekre nézve ugyan lehetetlen pontosan elválasztani a termoelektromos erő diffúziós komponensét, az viszont igazolódott, hogy pl. a szerkezeti acélokban, ahol a ferrit oldott C-tartalma nem haladja meg a 0,02 tömeg%-ot, a termoelektromos erő lineáris összefüggést mutat a fajlagos ellenállás reciprokával [2]. Az oldott atomok okozta termoelektromos erő változást az abszolút termoelektromos erőhöz viszonyíthatjuk, amely utóbbinak néhány színtípusra jellemző értékét az 1. táblázat tartalmazza [2].

1. táblázat. Egyes elemek abszolút termoelektromos ereje [mV/K]

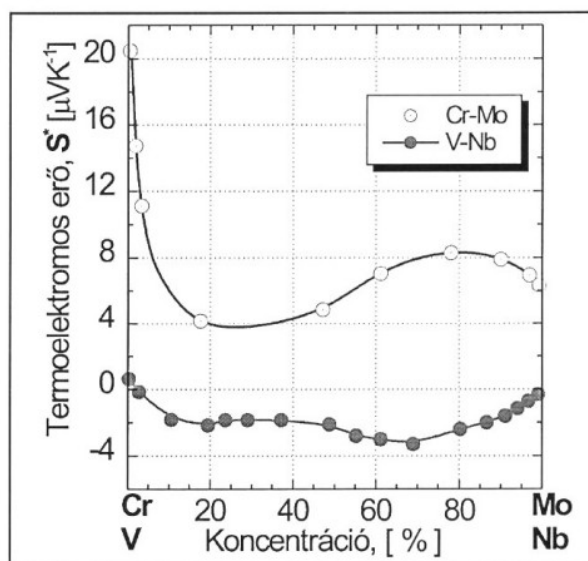
Hőmérséklet	0 °C	20 °C
Ólom (99,9999)	-1,00	-1,04
Réz (99,99)	1,79	1,91
Arany (99,999)	1,94	2,04
Platina	-4,04	-4,70
Alumínium (99,999)	-1,41	-1,40
Vas (99,999)	16,5	15,8

### Az oldhatóság hatása nagy ötvöztartalmú szilárd oldatokban

Noha viszonylag kevésbé vizsgált területről van szó, szemléletes példákat lehet találni arra nézve, hogy milyen jelentősen változik a termoelektromos erő értéke a kétalkotós ötvözetek koncentrációjával. A 4. ábra a Cr-Mo és a V-Nb rendszerben mutatja a termoelektromos erő változását az összetétel függvényében. [19]

#### A kiválások hatása

A kiválásoknak a termoelektromos erőre gyakorolt hatásáról szóló első közleményt 1948-ban közölte Crussard és Aubertin, de azóta sem született általános leírás. Mindazonáltal megfogalmazták, hogy a kiválások hatása a termoelektromos erőre csak akkor elhanyagolható, ha térfogathányaduk csekély, alakjuk masszív, és nem okoznak lényeges rácsztorzulást.



4. ábra. Kétalkotós ötvözetek termoelektromos erejének változása a koncentráció függvényében

### A diszlokációk hatása

A hidegalakítás okozta diszlokációsűrűség-növekedés ugyanolyan hatású a termoelektromos erőre, mint az ötvöző a szilárd oldatban: mérsékelten módosítja a diffúziós komponens, csökkenti a rácskomponens [2].

### Nyomottvizes reaktorok primerköri duplex acélöntvényeiben lezajló

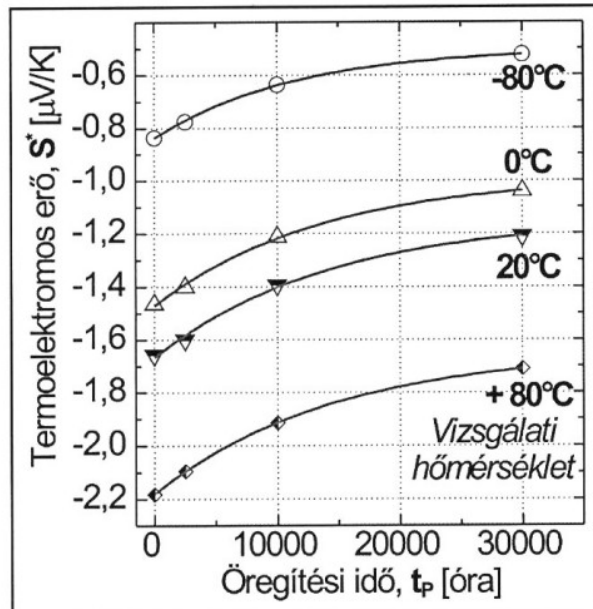
#### termikus öregedési és elridegedési folyamatok ellenőrzése

A 2. táblázat határértékeinek megfelelő kémiai összetételű, különböző típusú, duplex rozsdamentes acélokból készültek az atomerőművek primerköri vezetékeinek 1000 mm átmérőjű,  $s_{max}=140$  mm falvastagságú, öntött patentívei. Maguk az ívek és a velük együtt készült, 100-150-300 mm-es öntvényminták is, 400 °C hőmérsékleten 30 000 óráig öregítésnek voltak kitéve.

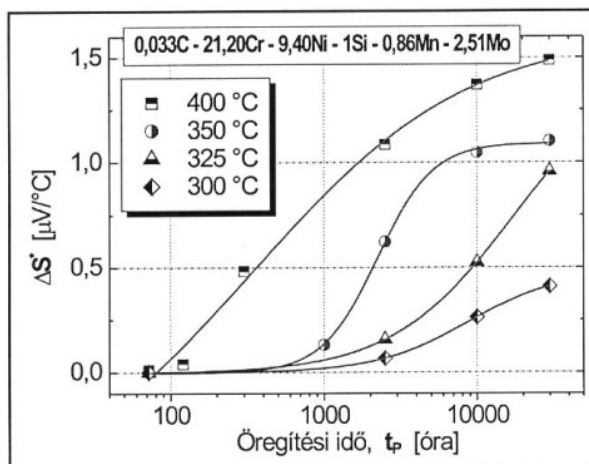
2. táblázat

C	0,033 – 0,039 %
Cr	19,15 – 21,20 %
Ni	9,29 – 10,00 %
Si	1,01 – 1,22 %
Mn	0,60 – 0,86 %
Mo	2,43 – 2,56 %
FN (ferritszám)	15 – 30

A termoelektromos erő méréseket különböző ideig, különböző hőmérsékleten öregített mintákon és különböző vizsgálati hőmérsékleteken végezték el. A vizsgálati hőmérséklet növekedésével közel lineárisan csökken az azonos öregítési hőmérsékletű minták termoelektromos erő értéke minden egyes öregítési időre nézve. Az 5. ábrán látható, hogy a  $T_p = 400^\circ\text{C}$ -on különböző ideig öregített minták termoelektromos ereje miként növekszik az öregítési idővel, és hogyan csökken a mérési hőmérséklettel. A termikus öregedési folyamat számos részfolyamatból tevődik össze, amelyek elsősorban a duplex szövet



5. ábra. Duplex acél  $T_p=400^\circ\text{C}$ -os öregítését befolyásoló tényezők hatása



6. ábra. Az öregítési hőmérséklet változásának hatása a duplex acél öregedési folyamatának sebességére

ferrites fázisát érintik: a ferrit spinodális illetve eutektoidos bomlása, és ezek eredményeképpen intermetallikus vegyületek képződése. Mindezek természetesen aktivált folyamatok, ahogyan ez a 6. ábrán is jól megfigyelhető, amely a különböző hőmérsékleteken lezajlott öregítések nyomán mérhető termoelektromos erő változást mutatja. A folyamatok az időben Avrami-típusú szigmoid görbék szerint haladnak, melyek általános alakja:

$$\Delta PTE = 1 - \exp(-k \cdot t^n)$$

A vizsgálati adatokból kitűnik, hogy a termoelektromos erő mérése érzékenyen követi a ferrit bomlási folyamatait, különösen érzékeny a G-fázis evolúciójára, emellett szoros korrelációba hozható a mikroanalitikai mérésekkel és a Charpy-féle ütőpróbatesten végzett elrúgódási vizsgálatokkal [3], [4].

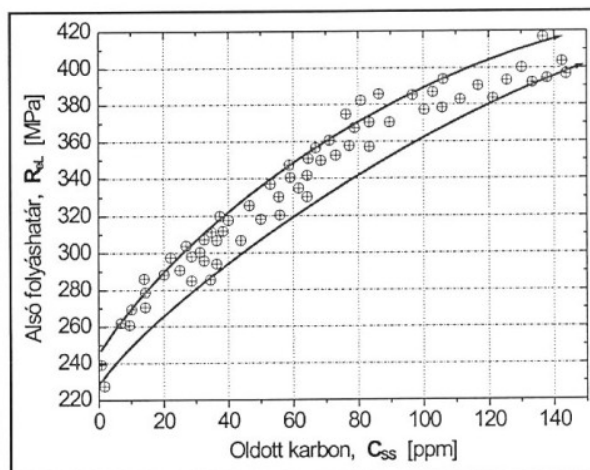
## A BH-acélok gyorslágyítását befolyásoló tényezők vizsgálata

A BH-acélok (teljes nevükön: *Bake Hardening Steels*, vagyis a lakkbeégetésre keményedő acélok) az autógyártás súlycsökkentési és passzív biztonság-növelési irányzatával jelentek meg kb. 20 évvel ezelőtt. A belőlük készült 0,7–0,8 mm vastag karosszérialemezekben a kb. negyedórás lakkbeégetés 170–200°C-os hőmérsékletén 40–60 MPa folyáshatár-növekedés érhető el, amit számos, itt nem részletezhető fémtani körülmény befolyásol. A legfontosabbnak ezek közül az oldott karbon tartalom nevezhető. A tapasztalatok szerint, kb. 40 MPa BH-effektus eléréséhez 10 ppm oldott karbon szükséges a ferritben, amelynek egyensúlyi C-tartalma szobahőmérsékleten 1 ppm alatti.

A termoelektromos erő méréseivel nagy pontossággal meghatározható a szilárd oldat  $C_{SS}$  karbon tartalma, ugyanis az említett anyagra vonatkozóan elvégzett vizsgálatokból az fogalmazódott meg, hogy a mért jellemző, a  $\Delta S_{SS}$  változása és a  $C_i$  oldott ötvözőtartalom közel lineáris kapcsolatban állnak, azaz

$$\Delta S_{SS} = \sum k_i \cdot C_i \text{ és a karbonra a } k_C \text{ értéke: } k_C \approx 0,0045 \frac{\mu V}{K \cdot ppm}$$

A kísérleti eredmények alapján a 7. ábra illusztrálja a BH-keményedési folyamatra jellemző folyáshatár-növekedést a szilárd oldatnak a termoelektromos erő mérésekből meghatározott  $C_{SS}$  karbon tartalmától függően [4].



7. ábra. A BH-acélok szilárdságának növekedése a szilárd oldat karbon tartalmától függően

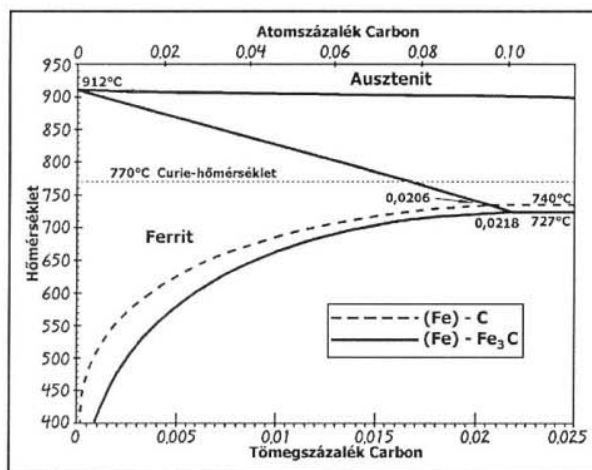
## Tercier cementit kiválásának vizsgálata kis széntartalmú, ötvözetlen acélban

Kísérleti programot dolgoztunk ki az NF-A35 szabványnak megfelelő, XC10 jelű ötvözetlen szerkezeti acél mikroszerkezeti változásainak vizsgálatára és modellezésére. A vizsgálatok egyrészt a mágneses tulajdonságok mérésére irányultak, nevezetesen a mágneses és a magneto-mechanikus Barkhausen-zaj mérésére, melyekkel párhuzamosan termoelektromos erő méréseket, illetve transzmissziós elektron-mikroszkópos vizsgálatokat is beiktattunk a vizsgálati programba.



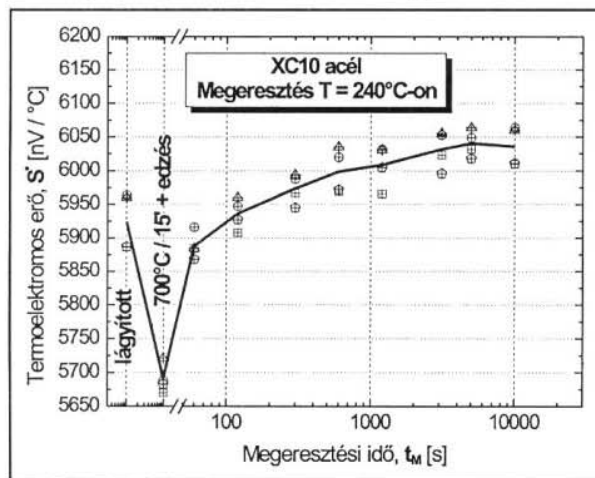
A termoelektromos erő méréséhez 110-5-1,0 mm-es próbatesteket készítettünk, amelyeket a forgácsolást és vágótárcsás darabolást követően sikkösöröléssel munkáltunk készre. A kísérletek kiindulási állapotának elérésére teljes lágyítást hajtottunk végre, mely 930°C-os ausztenítésből és kemencében való lehűtésből állt. A felületi dekarbonizáció minimalizálása érdekében a hőkezelést vákuumkemencében végeztük, s az így kialakult állapotot a továbbiakban lágyított állapotnak nevezzük.

A továbbiakban olyan állapot elérése volt a célunk, amelyre a szilárd oldat (a ferrit) karbonban való minél nagyobb mértékű túltelítettsége a jellemző, és amely állapotot fázisátalakulás nélkül érhetjük el. Nyilvánvaló, hogy az  $\alpha \rightarrow \gamma$  fázisátalakulás elkerülése az  $A_1$ -nél nagyobb hőmérsékletre hevítést nem tesz lehetővé, ugyanakkor nagyon közel kell ehhez a hőmérséklethez kerülni, hiszen a Fe-C állapotábra tercier cementit kiválási vonala a ferrit C-oldóképességének nagyon gyors csökkenését mutatja (8. ábra). Végül 700°C-on 20 percen át végeztük a „telítő” izzítást sófürdős kemencében. A sófürdóból kivett próbatesteket vízben edzettük, majd mélyhűtőbe helyeztük, konzerválódó az említett módon létrehozott túltelített szilárd oldatot.



8. ábra. Az Fe-C állapotábra részlete

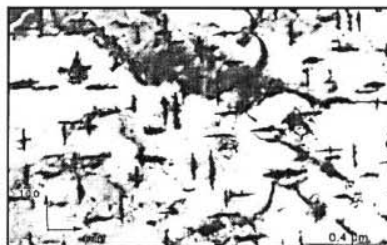
Az edzéssel létrejött túltelített szilárd oldatban  $T_M=240^\circ\text{C}$ -on különböző idejű megeresztéseket végeztünk, s minden megeresztést követően megmértük ugyanannak a próbatestnek a termoelektromos erejét. A mérési eredményeket a 9. ábra tartalmazza. A próbatest forgatásával négy különféle mérési pozícióba hozható a próbatest, ezeket rendre megmérve tehát egy megeresztési időhöz négy mérési pont tartozik. Végeredményben ezek átlagát célszerű figyelemmel kísérni. Jól



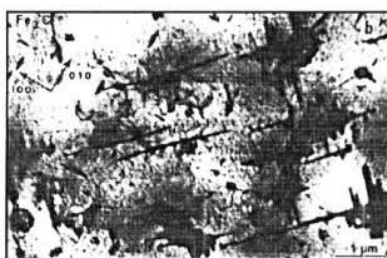
9. ábra. Ötvözetlen acél 240°C-os megeresztésének hatása a termoelektromos erőre

látható a 9. ábrán, hogy az egyensúlyi, lágyított állapothoz képest számottevően lecsökken a termoelektromos erő értéke, ami viszont már egészen rövid idejű (1 perc) megeresztés után is dinamikus növekedésbe vált át, ami lassuló ütemben tovább folytatódik a megeresztési idő növekedésével, s végül, a növekedés gyakorlatilag leáll.

Az ábrán látható jelenség természetesen szorosan összefügg



10. ábra.  $\epsilon$ -karbidok kiválása túltelített ferritből az (100) síkok mentén



11. ábra.  $\text{Fe}_3\text{C}$  kiválások az (110) síkok mentén

az intrakristallin karbidszerkezet változásával, hasonlóan ahhoz, ami a martenzit megeresztésekor is észlelhető. Az első szakaszban a ferrit rácsában fölös mennyiségben lévő karbon  $\epsilon$ -karbidokat formál, melyek a transzmissziós elektronmikroszkópi mérések tanúsága szerint az (100) síkokkal párhuzamos lemezeket alkotnak. A második szakaszban alakulnak ki a tercier cementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) lemezkéi, amelyekre viszont inkább jellemző az (110) síkokkal való párhuzamosság (10-11. ábra) [5].

## Összegzés

Bemutattuk a termoelektromos erő mérésén alapuló vizsgálati módszer néhány jellegzetes alkalmazását olyan kutatási feladatok megoldásában, amelyek mindegyike a mikroszerkezet finom változásából kiinduló jelentős anyagtulajdonság-változással járt együtt. Mindez ékesen bizonyítja azt, hogy az anyagvizsgálatnak a mikroszerkezeti folyamatokra koncentráló módszerei között milyen komoly szerepe lehet ennek a korszerű módszernek. Bizunk benne, hogy a bemutatott példák számos magyarországi szakember érdeklődését felkeltik, és mindez a módszer szélesebb elterjedéséhez és ezáltal az anyagtulajdonságok alaposabb megismeréséhez vezet.

Az itt ismertetett kutatási tapasztalatok mindegyike Franciaországban, az INSA de Lyon kutatói és a Techlab, ill. a Techmetal cégek által kidolgozott berendezések és mérés technika alkalmazásával született meg. A mérőeszközt a Techlab jelenleg is gyártja és forgalmazza. Természetesen létezik számos más mérőeszköz és annak megfelelő mérés technika is, amelyek mindegyike a Seebeck-effektuson alapul, és a termoelektromos erő alapján ad valamilyen információt az anyag bizonyos tulajdonságaira vonatkozóan. Ezekről már olvashattak az Anyagvizsgálók Lapja olvasói, amikor a termoelektromos mérés érdekes alkalmazásait – szövetszerkezet-vizsgálat, felületi rétegvastagság mérés, mikrokeménységgel való összefüggés – mutatta be dolgozatában Kajdi Gyula [6].

## Felhasznált szakirodalom

- [1] R. Borrelly, J. L. Bouvier-Volaille: Appareil de mesure de pouvoir thermoélectrique, 1990
- [2] J.-M. Leborgne: Appareil de mesure locale du PTE et l'application au contrôle du vieillissement thermique des aciers inoxydables austénoferritiques moulés des réacteurs à eau pressurisée, doktori értekezés, 1996, INSA de Lyon
- [3] J.P. Massoud, O. Grisot, R. Borrelly, J.M. Leborgne: Evaluation of thermal ageing of cast duplex stainless steel by thermoelectrical measurement, Proc. 10. Int. Conf. on Degradation Processes and their Nondestructive Testing, St. Étienne, Nov. 1995.
- [4] M. Soler: Étude du vieillissement d'un acier à bake hardening, doktori értekezés, 1998, INSA de Lyon
- [5] Ali Brahm: Étude de la précipitation des carbures de fer en présence du Mn et du AlN dans les aciers extra-doux par mesure du PTE, doktori értekezés, 1993, INSA de Lyon
- [6] Kajdi Gy.: Anyagvizsgálat hőelektromossággal, Anyagvizsgálók Lapja, 1993/2.